

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-327641

(43)Date of publication of application : 19.11.2003

(51)Int.Cl. C08F292/00
C08J 5/18
C08J 9/26
// C08L101:00

(21)Application number : 2002-133300

(71)Applicant : JAPAN SCIENCE & TECHNOLOGY
CORP

(22)Date of filing : 08.05.2002

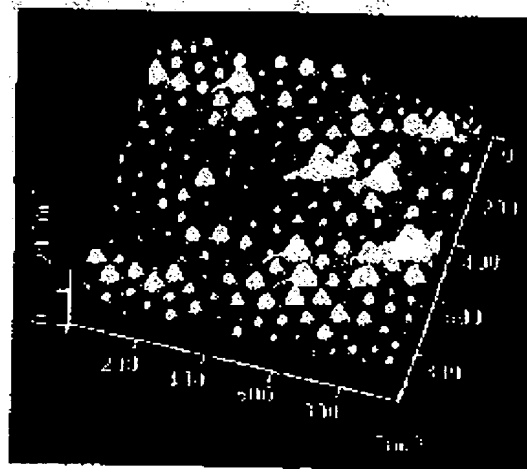
(72)Inventor : ONO KOJI
TSUJII TAKANOBU
FUKUDA TAKESHI

(54) ORDERED STRUCTURE OF POLYMER-GRAFTED FINE PARTICLE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a novel ordered structure constituted of a plurality of polymer-grafted fine particles which has not been realized until now.

SOLUTION: The ordered structure of polymer-grafted fine particles comprises fine particles which have each a graft polymer chain layer arranged on the surface thereof and are arranged bidimensionally or tridimensionally via the graft polymer chain layer.



THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-327641

(P2003-327641A)

(43) 公開日 平成15年11月19日 (2003. 11. 19)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード(参考)
C 0 8 F 292/00		C 0 8 F 292/00	4 F 0 7 1
C 0 8 J 5/18	C E R	C 0 8 J 5/18	4 F 0 7 4
9/26		9/26	4 J 0 2 6
// C 0 8 L 101:00		C 0 8 L 101:00	

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願2002-133300(P2002-133300)

(22) 出願日 平成14年 5 月 8 日 (2002. 5. 8)

(71) 出願人 396020800

科学技術振興事業団

埼玉県川口市本町 4 丁目 1 番 8 号

(72) 発明者 大野 工司

京都府京都市伏見区向島庚申町99 マジョ
リカハウス201号

(72) 発明者 辻井 敬亘

京都府宇治市広野町尖山12の 5

(72) 発明者 福田 猛

京都府宇治市羽戸山 3 - 1 - 251

(74) 代理人 100093230

弁理士 西澤 利夫

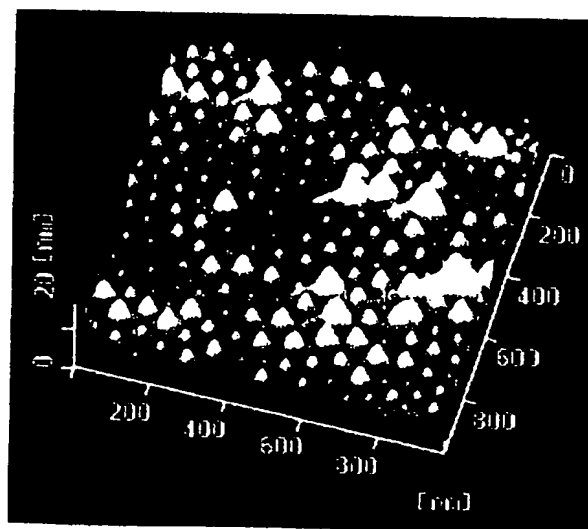
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高分子グラフト微粒子の秩序構造体

(57) 【要約】

【課題】 これまで実現されていなかった、複数の高分子グラフト微粒子によって構成される新しい秩序構造体を提供する。

【解決手段】 高分子グラフト鎖層が表面に配設された微粒子が高分子グラフト鎖層を介して 2 次元または 3 次元に配列されている高分子グラフト微粒子の秩序構造体とする。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 高分子グラフト鎖層が表面に配設された微粒子が高分子グラフト鎖層を介して 2 次元または 3 次元に配列されていることを特徴とする高分子グラフト微粒子の秩序構造体。

【請求項 2】 微粒子が粒径 100 nm 以下のナノ粒子であることを特徴とする請求項 1 の高分子グラフト微粒子の秩序構造体。

【請求項 3】 秩序構造体は、膜状体であることを特徴とする請求項 1 または 2 の高分子グラフト微粒子の秩序構造体。

【請求項 4】 膜状体は、キャストフィルムであることを特徴とする請求項 3 の高分子グラフト微粒子の秩序構造体。

【請求項 5】 高分子グラフト鎖が別の高分子グラフト鎖と化学結合されていることを特徴とする請求項 1 ないし 4 のいずれかの高分子グラフト微粒子の秩序構造体。

【請求項 6】 請求項 1 ないし 5 のいずれかの秩序構造体において、微粒子が除去されて中空粒子構造体が構成されていることを特徴とする高分子グラフト微粒子の秩序構造体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 この出願の発明は、高分子グラフト微粒子の秩序構造体に関するものである。さらに詳しくは、この出願の発明は、フォトニクス結晶等の光機能材料や医療用材料等の新しいナノ機能性材料の創製として有用な、高分子グラフト微粒子の秩序構造体に関するものである。

【0002】

【従来の技術と発明の課題】 表面グラフト重合は、nm から μm オーダーのグラフト層を形成させることが可能であり、また、重合するモノマーの種類を変えることにより多様な表面特性を付与できることから広く行われている表面改質法の一つである。特に、材料表面に導入された重合開始基を用いる場合、高い密度でのグラフト化が期待できる。そして、この表面グラフト重合においては、従来では、表面特性と深く関わるグラフト鎖の分子量、分子量分布およびグラフト密度（グラフト鎖の表面密度）を制御することは困難な状況にあったが、この出願の発明者らは、リビングラジカル重合の簡便性と原理的単純性に着目し、表面グラフト重合への応用の可能性をいち早く見出し、表面開始によるリビング・グラフト重合の検討に着手した。リビングラジカル重合は、ラジカル重合によって分子量分布が狭く、しかも構造の明確な高分子を簡便に合成し得るものとして近年世界的に注目されている重合法で、適用可能なモノマー種が広範であることや操作が簡便であることなど、他のリビング重合系にはない利点を有しているからである。そして、この重合法の適応により発明者らは、鎖長および鎖長分布

の制御された高分子鎖を従来になく高い密度でグラフトすることに成功し、さらに、隣接グラフト鎖間の立体反発によりグラフト鎖はほぼ伸びきった形態をとり、文字通りのポリマーブラシを形成することを明らかにした（特願平 10-65684）。その結果、この方法は、異方性の高い均一性に優れた超薄膜を形成し得る新しい表面修飾法として期待されるに至っている。

【0003】 このような知見はこれまでに知られていない画期的なものであって、ナノ高分子構造の新しい技術の展開を可能とするものであるが、発明者らは、さらにこの技術をベースとして、二次元的（膜面方向）にも三次元的（膜厚方向）にも構造がナノスケールで制御され、熱的にも力学的にも安定で均一性に優れた超薄膜を形成可能とし、それによって、たとえば外部刺激応答性の複合粒子や複合素子、多機能センサー等としての応用を可能とすることを課題としてきた。

【0004】 この課題に対しての検討の過程において、発明者らは、グラフト重合により基体表面に配設したグラフトポリマー層を構成するグラフトポリマー鎖が別種のモノマーまたはオリゴマーとの共重合により膜厚方向に化学組成が多層構造化されていることを特徴とするナノ構造機能体や化学組成が傾斜構造化されていることを特徴とするナノ構造機能体をはじめとして、グラフト重合により基体表面に配設したグラフトポリマー層において、これを構成するグラフトポリマー鎖の重合開始部が、膜面方向で所定のパターンで不活性化されていることを特徴とするナノ構造機能体や、不活性されるグラフトポリマー鎖は、あらかじめ膜厚方向で異なるグラフト密度となるような膜面方向パターンを有していることを特徴とするナノ構造機能体、グラフト重合により基体表面に配設したグラフトポリマー層を構成するグラフトポリマー鎖がその側鎖の反応性基の改変または化学修飾により機能団が導入されていることを特徴とするナノ構造機能体を実現してきている（特願 2000-384493）。

【0005】 そこで、発明者は、以上のとおりのこれまでの発明者らによる検討の結果をも踏まえ、これまで実現されていなかった、高分子グラフト微粒子の群によって構成される新しい秩序構造体を提供することをこの出願の発明の課題としている。

【0006】

【課題を解決するための手段】 この出願の発明は、上記の課題を解決するものとして、第 1 には、高分子グラフト鎖層が表面に配設された微粒子が高分子グラフト鎖層を介して 2 次元または 3 次元に配列されていることを特徴とする高分子グラフト微粒子の秩序構造体を提供する。

【0007】 第 2 には、微粒子が粒径 100 nm 以下のナノ粒子であることを特徴とする前記の高分子グラフト微粒子の秩序構造体を提供する。

【0008】第3には、秩序構造体は、膜状体であることを特徴とする高分子グラフト微粒子の秩序構造体を、第4には、膜状体は、キャストフィルムであることを特徴とする高分子グラフト微粒子の秩序構造体を提供する。

【0009】また、この出願の発明は、第5には、高分子グラフト鎖が別の高分子グラフト鎖と化学結合されていることを特徴とする前記いずれかの高分子グラフト微粒子の秩序構造体を、第6には、前記いずれかの秩序構造体において、微粒子が除去されて中空粒子構造体が構成されていることを特徴とする高分子グラフト微粒子の秩序構造体を提供する。

【0010】

【発明の実施の形態】この出願の発明は上記のとおりの特徴をもつものであるが、以下にその実施の形態について説明する。

【0011】まず、この出願の発明のいずれにおいても、グラフト重合により表面に高分子グラフト鎖層が配設された微粒子が前提とされている。この高分子グラフト鎖層の形成については、すでに発明者らが技術的に確立した、リビングラジカル重合法（LRP法）による表面グラフト重合法が採用される。この方法によって、鎖長と鎖長分布が規制された高分子鎖を従来にはない高い表面密度で微粒子表面に成長させることが可能とされ、その高いグラフト密度のため、隣接鎖間の立体反発によりグラフト鎖は表面に垂直な方向にほぼ伸びきった状態に相応する膜厚を与え、真の意味での“ポリマーブラシ”状態が実現されることになる。このことによって、比較的低密度なグラフト膜には認められない特異な力学的特性、特に圧縮に対する強い反発力を示すことになる。

【0012】微粒子表面への以上のような高分子グラフト鎖層の形成のための表面グラフト重合においては、この出願の発明者らによる前記の特許出願や報告に従って、鎖長および鎖長分布の制御と、グラフト密度の制御を行うことができるが、その概要を説明すると以下のとおりである。

【0013】すなわち、まず、開始剤としての化合物を、Langmuir Blodgett（LB）法、あるいは化学吸着法により微粒子表面に固定する。そして、微粒子の表面に固定していない開始剤化合物の共存下に、リビングラジカル・グラフト重合を行う。これによって、グラフト密度を一定に保持しつつグラフト重合を進行させることができる。つまり、グラフト量はグラフト鎖の M_n （数平均分子量）に比例して増大させることができ、重合をリビング的に進行させ、全てのグラフト鎖をほぼ均等に成長させることができる。隣接グラフト鎖間の立体障害が軽減されているのである。

【0014】開始剤としての化合物については、対象とする微粒子との親和結合性等を考慮して選択することができる。特に、この出願の発明においては、微粒子とし

て、ナノスケールのもので、つまりナノ粒子を対象とすることができ、たとえば100nm以下、さらには50nm以下のナノ粒子として金（Au）ナノ粒子を対象とする場合には、金ナノ粒子の表面に固定する開始剤としては、次式

【0015】

【化1】



【0016】のジスルフィド化合物を、またフリーな（固定されていない）状態の開始剤としては、2-プロモイソ酪酸エチル等を用いること等が好適な態様として考慮されることになる。

【0017】たとえば以上のようにして高密度な高分子グラフト鎖層を表面に配設した微粒子について、この出願の発明では、その複数のものの群からなる2次元または3次元の配列による秩序構造を提供する。

【0018】この構造は、上記のとおりの特徴のある高分子グラフト鎖層を有する微粒子においては、グラフト鎖の高密度性と狭い鎖長分布を反映し、微粒子間に均等な反発力が作用する結果、微粒子は特異な秩序構造をとって存在することになる。

【0019】この特異な秩序構造は、粒径がナノサイズの微粒子の秩序構造として特に重要である。これはバルクとも、粒子単体とも本質的に異なることから、新規な機能性材料としての技術的展開が期待されることになる。

【0020】この出願の発明が提供する2次元または3次元の秩序構造については、各種の方法によって形成することができる。たとえば、高分子グラフト鎖層を配設したナノ粒子を、LB法等によって超薄膜として、たとえば単粒子膜として配列させることや、これを多層に構成すること、あるいは、キャスト法によってフィルム状に展開させ、キャスト溶媒の蒸発によって自発的に秩序配列を形成すること等が可能とされる。

【0021】もちろん、この出願の発明においては、高分子グラフト鎖層を有する微粒子の複数のものからなる秩序構造体は、固体状態として存在するものだけでなく、溶媒などの媒体中に存在するものであってもよい。

【0022】そして、この出願の秩序構造体においては、高分子グラフト鎖が別の高分子グラフト膜と化学結合されていてもよい。たとえば、前記のリビング重合において、架橋性モノマーを用いてブロック共重合体をグラフトし、導入した架橋性基を反応させることで化学結合を生じさせ、このことによって、より安定性の高い高分子・粒子複合体としての秩序構造が創成されることになる。

【0023】また、この出願の発明においては、微粒子が除去されて中空粒子構造体が構成されていることを特徴とする高分子グラフト微粒子の秩序構造体も提供され

る。たとえば、金ナノ粒子による秩序構造体の場合には、 $\text{KCN}/\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 混合液や I_2 溶液等の化学的手段、あるいは低温プラズマ照射のような物理的手段によって、金ナノ粒子のみを選択的に除去し、中空ナノ粒子構造体を形成することができる。この際には、グラフト鎖に架橋性モノマーを導入し、金ナノ粒子に除去後においても秩序構造が確実に保持できるようにすることが望ましい。また、たとえば、金ナノ粒子の秩序配列を有するキャストフィルムから金ナノ粒子のみを取り除くことで、高分子孔質薄膜とすることもできる。金ナノ粒子の粒径は、たとえば数ナノメートルから数十ナノメートルまで制御できるので、各種の孔径のナノポア膜が形成されることになる。

【0024】この出願の発明の秩序構造体においては、微粒子の種類、その粒径については各種とすることができる。より特徴的なものとしては、この微粒子は 100 nm 以下の径、さらには 50 nm 以下の径ナノ粒子であって、光機能、医用機能、触媒機能等の有用性が期待される Au (金)、Ag (銀)、Pt (白金)、Pd (パラジウム) 等の貴金属や、Ti、Zr、Ta、Sn、Zn、Cu、V、Sb、In、Hf、Y、Ce、Sc、La、Eu、Ni、Co、Fe 等の遷移金属、それらの酸化物や窒化物等の無機物、あるいは有機体であるものが例示される。前記例示の金ナノ粒子はその代表例として挙げられるものである。また、グラフト鎖を構成するポリマーもラジカル重合可能な各種のモノマーによって構成することができる。たとえば MMA (メチルメタクリレート)、スチレン、酢酸ビニル等が例示される。

【0025】そこで、以下に実施例を示し、さらに詳しくこの出願の発明について説明する。もちろん、以下の例によって発明が限定されることはない。

【0026】

【実施例】<1> リビングラジカル重合の開始基を有する金ナノ粒子の合成

沸騰した純水 (1500 mL) の中に、純水 (20 mL) に溶解したクロロ金酸 (HAuCl_4 , 220 mg) を加えて激しく攪拌した。そこへ、純水 (20 mL) に溶解したクエン酸ナトリウム (750 mg) を加えた。5 分間激しく攪拌した後、反応液を氷水で冷やし、その中へテトラヒドロフラン (500 mL) に溶解した次式のジスルフィド開始剤 (1.70 mg) を加え、12 時間室温で攪拌した。生成した金ナノ粒子を、遠心機により回収し、メタノール水 = 1 : 1 の混合液、ヘキサノール : 酢酸エチル = 1 : 1 の混合液で洗浄した後、風乾した (収量、100 mg)。

【0027】

【化 2】



【0028】<2> 金ナノ粒子存在下におけるリビング

グラジカル重合

開始剤を表面に有する金ナノ粒子 (100 mg)、遊離開始剤 2-ブロモイソ酪酸エチル (64 mg)、メチルメタクリレート (MMA, 10 g)、スパルティン (240 mg)、ジメチルホルムアミド (9.4 g) の混合液を、CuBr (71 mg) の入ったガラス管の中に加え、その溶液を凍結融解法により脱気し、封管した。重合は、40 度で所定時間行った。

【0029】重合終了後、アセトン/水系を用いた沈殿分別法により、ポリ (メチルメタクリレート) (PMMA) がグラフトされた金ナノ粒子を回収した。

<3> 金ナノ粒子表面のグラフトポリマーの分析
PMMA がグラフトされた金ナノ粒子 (20 mg) を、ヨウ素のジクロロメタン溶液 (1 mg/mL, 2 mL) に溶解し、12 時間攪拌することにより、グラフトポリマーを金ナノ粒子表面から切断した。切断されたポリマーの分析を、ゲル濾過クロマトグラフィーにより行った。これにより、たとえば次の結果を得た。

【0030】金ナノ粒子 1 (重合時間、3 時間)

グラフトポリマーの数平均分子量 = 12000

グラフトポリマーの分子量分布指数 = 1.24

金ナノ粒子 2 (重合時間、15 時間)

グラフトポリマーの数平均分子量 = 22000

グラフトポリマーの分子量分布指数 = 1.30

また、生成された金ナノ粒子 (平均粒径 2.7 nm) 表面でのメチルメタクリレート (MMA) の重合結果を図 1 に例示した。ヨウ素処理により金ナノ粒子表面から回収したグラフトポリマーの数平均分子量 (M_n) は、重合率とともに増加し、分子量分布指数 (M_w/M_n) は、いずれも比較的小さい値を示していることから、構造の制御された PMMA が金ナノ粒子表面にグラフトされたことがわかる。この場合には、 M_n および元素分析により測定したグラフト量から、グラフト密度は約 0.3 chains/nm² と見積もられた。

<4> 金ナノ粒子を用いた水面単分子膜の調製

PMMA・金ナノ粒子複合体のベンゼン溶液 (0.01 wt %) または開始基を有する金ナノ粒子のテトラヒドロフラン/クロロホルム = 1/1 混合液 ((0.01 wt %) を PTFE フィルター (0.45 μm) を通して精製し、その溶液を LB 膜作成用トラフ内の水面に展開した。水面膜を圧縮し、表面圧が 25 mN/m になったところで、透過型電子顕微鏡用グリッドまたはマイカ表面に単分子膜を移行させ、固体表面に超薄膜を作成した。得られた超薄膜の透過型電子顕微鏡および原子間力顕微鏡観察を行った。

【0031】その結果を図 2 および図 3 に示した。

【0032】高分子グラフト鎖層を有する金ナノ粒子群による秩序構造体の形成が確認された。

【0033】

【発明の効果】この出願の発明によって、これまで実現

されていなかった、複数の高分子グラフト微粒子によって構成される、機能性材料として有用な新しいナノ配列構造等の秩序構造体を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

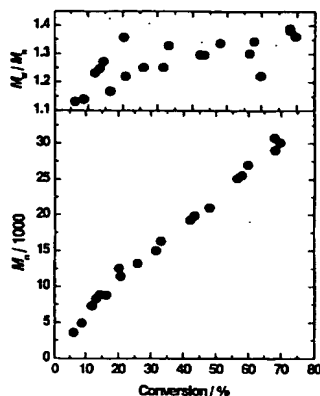
【図1】金ナノ粒子表面でのMMAの重合結果を示した図である。

【図2】金ナノ粒子含有超薄膜の透過型電子顕微鏡写真である。各々、次の場合のものを示している。(a)開始基を有する金ナノ粒子の超薄膜。(b)金ナノ粒子1(グラフトポリマーの数平均分子量=12000、グラ

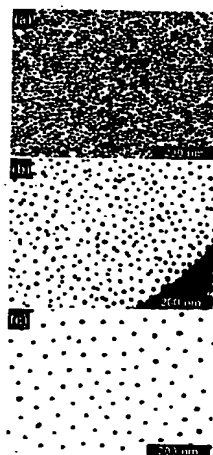
フトポリマーの分子量分布指数=1.24)から作成した超薄膜。(c)金ナノ粒子2(グラフトポリマーの数平均分子量=22000、グラフトポリマーの分子量分布指数=1.30)から作成した超薄膜。

【図3】金ナノ粒子含有超薄膜の原子間力顕微鏡写真である。次の場合のものを示している。すなわち、金ナノ粒子2(グラフトポリマーの数平均分子量=22000、グラフトポリマーの分子量分布指数=1.30)から作成した超薄膜。

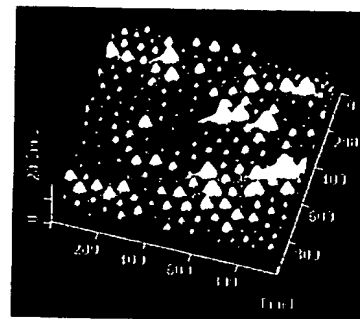
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

F ターム(参考) 4F071 AA01 AA33 AB01 AB07 BA07
BB02 BC01
4F074 AA48 AA97 AC00 AC05 CB04
CB06 CC22X
4J026 AC00 BA05 BA20 BA27 BB01
CA05 CA06 DB02 DB09 DB23
FA03 FA05 GA10

THIS PAGE BLANK (USPTO)